

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-040885

(43)Date of publication of application : 10.02.1997

(51)Int.Cl.

C09C 3/08

C09C 1/64

C09C 3/10

C09C 3/12

(21)Application number : 07-192098

(71)Applicant : TOYO ALUM KK

(22)Date of filing : 27.07.1995

(72)Inventor : HASHIZUME YOSHIKI

(54) SURFACE TREATED COLORING PIGMENT, COLORING SUBSTRATE PARTICLE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a pigment excellent in adhering strength and uniform adhesion property, suitable for the metallic coating finish of an automobile, a printing ink and the decorating finish of a plastic material by covering a specific amount of a monobasic aromatic carboxylic acid on the surface of a coloring pigment.

SOLUTION: This surface treated coloring pigment is obtained by covering the surface of (A) a coloring pigment such as a phthalocyanine blue, the ultra fine particles of titanium oxide and a carbon black (e.g. having 0.01-1 μ m primary particle diameters, especially 0.02-0.1 μ m) with (B) 0.2-100 pts.wt. monobasic aromatic carboxylic acid such as benzoic acid, an amino (hydroxy) benzoic acid, a (amino) naphthoic acid and a (amino) cinnamic acid based on 100 pts.wt. (A), and as necessary further (C) 0.1-50 pts.wt. aluminum chelate compound or a titanium chelate compound based on 100 pts.wt. (A).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3481360

[Date of registration]

10.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

USPS EXPRESS MAIL
EV 511 024 032 US
SEPTEMBER 30 2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-40885

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C	3/08	P B U	C 0 9 C	3/08 P B U
	1/64	P B L		1/64 P B L
	3/10	P B W		3/10 P B W
	3/12	P C H		3/12 P C H

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-192098

(22) 出願日 平成7年(1995)7月27日

(71) 出願人 000222093

東洋アルミニウム株式会社
大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

(72) 発明者 楠詰 良樹

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 表面処理着色顔料、着色基体粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高彩度に着色されたアルミニウムフレーク等の基体粒子を提供すること。

【解決手段】 着色顔料を一塩基性芳香族カルボン酸で被覆して着色顔料の基体粒子に対する付着性を改善した表面処理着色顔料を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色顔料 100 重量部に対し 0.2～100 重量部の一塩基性芳香族カルボン酸を着色顔料の表面に被覆させてなることを特徴とする表面処理着色顔料。

【請求項 2】 一塩基性芳香族カルボン酸が安息香酸、アミノ安息香酸、アミノヒドロキシ安息香酸、ナフトエ酸、アミノナフトエ酸、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 に記載の表面処理着色顔料。

【請求項 3】 着色顔料 100 重量部に対し 0.2～100 重量部の一塩基性芳香族カルボン酸と 0.1～50 重量部のアルミニウムまたはチタニウムキレート化合物を着色顔料の表面に被覆させてなることを特徴とする表面処理着色顔料。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の表面処理着色顔料を基体粒子の表面積 1m² 当たり 0.01～0.5g 付着させてなることを特徴とする着色基体粒子。

【請求項 5】 重合性モノマーから合成されたポリマーをその表面に被覆させてなることを特徴とする請求項 4 に記載の着色基体粒子。

【請求項 6】 アミノ基を有するシランカップリング剤および／またはアミノ基を有するチタンカップリング剤をその表面に付着させてなることを特徴とする請求項 5 に記載の着色基体粒子。

【請求項 7】 a. 着色顔料を、一塩基性芳香族カルボン酸の存在下、または一塩基性芳香族カルボン酸とアルミニウムもしくはチタニウムキレート化合物の存在下で非極性溶媒中で分散して、着色顔料の表面に一塩基性芳香族カルボン酸からなる被覆層、または一塩基性芳香族カルボン酸とアルミニウムもしくはチタニウムキレート化合物からなる被覆層を形成し、表面処理着色顔料の分散体を生成する工程と、

b. 該表面処理着色顔料の分散体に基体粒子を添加して混合し、該基体粒子表面上に該表面処理着色顔料を付着させる工程とからなることを特徴とする着色基体粒子の製造方法。

【請求項 8】 前記 a、b の工程に次いで、更に c. 重合性モノマーと重合開始剤を添加する工程と d. 攪拌しながら加熱し、該重合性モノマーからポリマーを合成し、該ポリマーを着色基体粒子の表面に析出させる工程

を有することを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 前記 c、d の工程に次いで、更に e. アミノ基を有するシランカップリング剤および／またはアミノ基を有するチタンカップリング剤を添加する工程と

f. 該アミノ基を有するシランカップリング剤および／またはアミノ基を有するチタンカップリング剤を加水分

解させる工程

を有することを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】 請求項 4～6 のいずれかに記載の着色基体粒子を 0.1～30 重量%配合してなることを特徴とする樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は主として、自動車等のメタリック塗装仕上げ、プラスチックの装飾仕上げ、印刷インキ等に使用される着色基体粒子およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】メタリック塗装仕上げ、プラスチックの装飾仕上げあるいは印刷インキには従来アルミニウムフレークが使用されており、アルミニウムフレークを着色して使用する場合には該アルミニウムフレークに着色顔料を混合していた。この場合、無彩色であるアルミニウムフレークの色が強調され、鮮明な色調が得られにくいという問題がある。

【0003】また、アルミニウムフレークの代わりに雲母等の無機フレークを使用した着色フレーク状顔料も使用されているが、この場合にもパール調の特徴ある色調は得られるものの、色彩が限定される、隠ぺい力に乏しい、金属光沢感が得られにくい等の問題がある。また、樹脂にメタリック顔料を練り込んで装飾効果を得る場合にも同様の問題が生じる。

【0004】上記した問題を解決するため、樹脂コート法などにより個々のアルミニウムフレークに顔料などを付着せしめて着色する方法が提案されている（例えば特表平 5-508424 号、特公平 6-92546 号等）が、十分な量の顔料を付着させることが困難なため、鮮明な色調を得ることが出来なかった。また、顔料の付着量を多くすることが出来たとしても、顔料の脱落が起こり易い、工程が煩雑である等の問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、従来のメタリック顔料の欠点である彩度を改善すべく、アルミニウムフレーク等の基体粒子に着色顔料を付着せしめ、高彩度に着色された基体粒子を提供しようとするものである。

【0006】本発明の更なる目的は、従来のメタリック顔料の着色方法で問題となっていた色落ち、彩度不足、工程の複雑化などの問題を解決し、塗料・インキ用あるいは樹脂練り込み用として最適な着色基体粒子とその製造方法を提供しようとするものである。

【0007】上記した目的を達成するためには、少なくとも個々の基体粒子の全面に着色顔料を付着させることが必要であり、顔料が付着していない基体粒子がある場合にはその粒子からの光の直接反射により色調の鮮明性が損なわれるし、塗料・インキ用あるいは樹脂練り込み

3

用として使用される場合にも、それらを製造する過程において顔料が脱落し、顔料が付着していない基体粒子が発生すると、色調の鮮明性が損なわれる。

【0008】

【問題点を解決するための手段および発明の実施の形態】本発明の第一の主題は、着色顔料の表面を一塩基性芳香族カルボン酸で被覆して着色顔料の基体粒子に対する付着性を改善し、着色基体粒子用として好適な表面処理着色顔料に関する。

【0009】本発明によれば、着色顔料は特に限定されず、有機・無機顔料のいずれのものも使用可能であり、具体的に使用できる顔料として下記の系統のものが例示される。一次粒子径が0.01~1 μ m、好ましくは0.02~0.1 μ mの顔料が適当である。

【0010】フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、アゾメチン金属錯体、インダンスロン、ペリレン、ペリノン、アントラキノン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、縮合アゾ、トリフェニルメタン、キノフタロン、アントラピリミジン、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック。

【0011】付着性および着色力の面から特に好ましい顔料としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドンマルーン、キナクリドンゴールド、ジケトピロロピロール、イソインドリノンオレンジ、イソインドリノンイエロー、ジオキサジンバイオレット、ペリレンマルーン、アゾメチン銅錯体、超微粒子酸化チタン、透明酸化鉄、カーボンブラックが挙げられる。

【0012】本発明で使用され得る一塩基性芳香族カルボン酸としては下記のものが例示される：安息香酸、安息香酸ビニル、サリチル酸、アントラニル酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、p-アミノサリチル酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、ナフテン酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸。

【0013】これらの中で、安息香酸、アミノ安息香酸（アントラニル酸等）、アミノヒドロキシ安息香酸（アミノサリチル酸等）、ナフトエ酸（2-ナフトエ酸等）、アミノナフトエ酸（3-アミノ-2-ナフトエ酸等）、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸に属するものが基体粒子を被覆した場合に表面処理着色顔料の付着性に特に優れているので、好適である。

【0014】一塩基性芳香族カルボン酸の添加量は、顔料100重量部に対し0.2~100重量部、より好ましくは0.5~50重量部である。一塩基性芳香族カルボン酸の添加量が少なすぎる場合には表面処理着色顔料を基体粒子に付着させることが困難となり、一方添加量が多すぎる場合には表面処理着色顔料を基体粒子に付着させた後で樹脂をコーティングしても顔料を基体粒子に

4

十分に固定できない、着色基体粒子を塗料や塗膜に配合したときに余分な一塩基性芳香族カルボン酸が塗料の増粘、塗膜の耐候性悪化等の問題を引き起こす等の不都合が生じる。

【0015】本発明の上記表面処理着色顔料の表面をさらにアルミニウムまたはチタニウムキレート化合物で被覆してもよい。これらのキレート化合物は着色顔料の非極性溶剤に対する分散性を改良する効果を有し、それにより基体粒子に着色顔料を均一に細かく付着させることができる。

【0016】本発明で使用され得るキレート化合物としては下記のものが例示される：ジアルコキシアルミニウムアルキルアセトアセテート、アルミニウムトリアルキルアセトアセテート、アルミニウムトリアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、アルミニウムイソプロポキシアルキルアセトアセテート、アルキルフォスフェートアルキルアセトアセテート、チタンテトラアセチルアセトネート、ジアルコキシチタンビスアセチルアセトネート、ジアルコキシビストリエタノールアミンチタネート。

【0017】キレート化合物の添加量は着色顔料100重量部に対し0.1~50重量部、より好ましくは0.5~2重量部が適当である。キレート化合物の添加量が多すぎる場合には着色顔料を基体粒子に付着させた後で樹脂をコーティングしても顔料を基体粒子に十分に固定できない、着色基体粒子を塗料や塗膜に配合した場合に余分なキレート化合物が塗料の増粘、塗膜の耐候性悪化等の問題を引き起こす等の不都合が生じ、一方添加量が多すぎる場合には着色顔料を基体粒子に均一に細かく付着させることが出来ず、鮮やかな色彩が得られにくくなる。

【0018】本発明の第二の主題は、基体粒子に上記表面処理着色顔料を付着させた着色基体粒子に関する。

【0019】本発明によれば、基材となる基体粒子は特に限定されず、アルミニウム、亜鉛、銅、ブロンズ、ニッケル、チタン、ステンレス等の金属フレークあるいは雲母、ガラス等の無機フレークが好適である。中でもアルミニウムフレークは金属光沢と隠蔽性に優れ、安価なうえに比重が小さいため取り扱い易く、特に好適である。フレーク状基体粒子の厚みは0.1~5 μ m、平均粒径が5~100 μ mのもので平均粒径を厚みで割った形状係数が5~100程度の範囲のものが良い。

【0020】これらのフレーク状基体粒子以外に、粒状粒子（アルミニウム、ステンレス等の金属、アルミナ等のセラミックス、ガラス等）で粒径が5~1000 μ m程度、好ましくは10~100 μ mのものも基体粒子として使用可能である。これらの粒状粒子を使った着色基体粒子は、例えば装飾用球状粒子、液晶反射板のスペーサー等の用途に好適に使用される。また、顔料としてカーボンブラックを使用した着色粒状基体粒子は導電性充

填材として使用することが出来る。

【0021】付着させる表面処理着色顔料の量は、基体粒子の表面積1m² 当たり0.01~0.5g、より好ましくは0.03~0.3gである。表面処理着色顔料の付着量が少なすぎる場合には充分着色させることが出来ず、一方多すぎる場合には表面処理着色顔料の脱落が生じ易くなる。

【0022】本発明における着色基体粒子の製造方法は、着色顔料を一塩基性芳香族カルボン酸および所量によりキレート化合物の存在下において非極性溶媒中で分散させることにより、表面処理着色顔料の分散体を作成した後に基体粒子を加えて更に分散することからなる。このとき着色顔料はほとんど全て基体粒子に付着し、溶媒中には顔料がほとんど残らなくなる。着色顔料を分散する好ましい方法は、ボールミル、ビーズミル、サンドミル等による粉碎媒体を使った分散方法である。基体粒子を加えた後の分散方法としては上に挙げた粉碎媒体を使用した分散方法の他に、スターラーやディスパーによる攪拌も好適である。

【0023】本発明で使用され得る非極性溶媒としては、沸点範囲100~250℃程度の脂肪族炭化水素あるいは芳香族炭化水素およびその混合物が好適である。具体的には、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、灯油、ミネラルスピリット、石油ベンジン等が例示される。また、必要に応じて、アルコールあるいはエステル系溶媒を顔料分散の補助溶媒として少量(5%以下程度)添加しても良い。

【0024】このようにして表面処理着色顔料を付着させた着色基体粒子(アルミニウムフレーク)の走査電子顕微鏡写真(図1参照)から明らかなように、着色基体粒子の表面に顔料が細かく均一に付着しており、着色基体粒子は鮮やかな色調を示しかつ金属光沢も優れている。

【0025】基体粒子に対する着色顔料の付着性は、樹脂で着色基体粒子の顔料付着層の上から被覆することにより改善することができる。ここで樹脂は着色顔料と基体粒子表面との間隙に浸入して固定化の役割を果たし、着色顔料を基体粒子に確実に密着させる。

【0026】被覆させる樹脂の量は、着色基体粒子100重量部に対し0.5~40重量部、より好ましくは5~20重量部が適当である。樹脂の被覆量が少なすぎる場合には充分な密着性が得られず、一方多すぎる場合には着色基体粒子の光沢が損なわれてしまう。

【0027】被覆させる樹脂としては、例えば下記に示す重合性モノマーから合成される：アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシ

ブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリスアクリロキシエチルホスフェート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、ポリブタジエン、アマニ油、大豆油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、シクロヘキセンビニルモノオキサイド、ジビニルベンゼンモノオキサイド。

【0028】着色基体粒子を樹脂で被覆する方法は、溶媒に分散した着色基体粒子の分散体上記重合性モノマーと重合開始剤(過酸化ベンゾイル、過酸化イソブチル、アゾビスイソブチルニトリル等)を添加し、攪拌ながら加熱してモノマーを重合してポリマーを合成し、着色基体粒子の表面に該ポリマーを析出させる方法が好ましい。着色基体粒子の分散体は表面処理着色顔料を基体粒子に付着させる工程で得られた分散体をそのまま使用しても良いし、該分散体を一度固液分離しペースト状あるいはパウダー状とした着色基体粒子をもう一度溶媒に分散したものを使用しても良い。重合反応は無酸素雰囲気、例えば窒素、アルゴン等の不活性ガス中で行うことが望ましい。反応温度は50~150℃、より好ましくは70~100℃が適当である。反応温度が低すぎる場合には重合反応が効率的に起こらず、高すぎる場合には反応が急速に進行するため着色基体粒子の表面に樹脂を析出させることが出来なくなる。反応時間は0.5~24時間程度が好適である。反応時間が短すぎるとモノマーを十分重合させることが出来ず、また、反応時間を24時間以上にしても特にメリットはない。

【0029】着色基体粒子をエステル系溶媒あるいはケトン系溶媒の存在する塗料系で使用する場合には、樹脂で被覆した上にさらに分子中にアミノ基を有するシランカップリング剤もしくはチタンカップリング剤からなるコーティング層を形成することが望ましい。カップリング剤からなるコーティング層が上記溶媒への樹脂の溶出を防止し、顔料の密着性がさらに改善されるためである。本発明で使用され得るシランカップリング剤としては、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメ

トキシラン等が例示され得る。また、チタンカップリング剤としては、イソプロピルトリ(N-アミノエチル・アミノエチル)チタネート、ジブトキシビストリエタノールアミンチタネート等が例示され得る。

【0030】樹脂被覆基体粒子をカップリング剤で処理する方法は、溶媒に樹脂被覆基体粒子を分散した分散体にカップリング剤と必要に応じて水を添加し、攪拌しながら加熱して加水分解させ、カップリング剤を樹脂被覆着色基体粒子上に析出させ付着させる方法か、樹脂被覆着色基体粒子と非極性溶剤からなるペースト状とし、混練する過程でカップリング剤を添加する方法が好ましい。このようにして処理された樹脂被覆着色基体粒子は、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤が加水分解し縮合した形態で被覆されていると考えられる。

【0031】本発明の着色基体粒子は塗料・インキあるいは樹脂成形体などに配合された樹脂組成物として使用される。ここで言う樹脂組成物とは塗料およびその塗膜、インキおよびその印刷物、樹脂成形体およびその原料となるペレットを包含する。樹脂組成物中に用いる場合の着色基体粒子の配合量は組成物に対し0.1~30重量%が適当である。着色基体粒子の配合量が少なすぎる場合には十分な装飾効果が得られず、一方多すぎる場合には樹脂組成物の物性、例えば耐候性、耐食性、機械強度などに悪影響を及ぼす。

【0032】塗料・インキは次のような成分から構成される：

1) 樹脂：アクリル、アルキッド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、フッ素樹脂

2) 顔料：本発明による着色基体粒子の他に下記のような着色顔料あるいは体質顔料もしくは染料を併用しても良い。

【0033】フタロシアニン、キナクリドン、イソインドリノン、ペリレン、アゾレーキ、酸化鉄、黄鉛、カーボンブラック、酸化チタン、パールマイカ等

3) 添加剤：溶剤、界面活性剤、硬化剤、紫外線吸収剤、静電気除去剤、増粘剤等。

【0034】樹脂成形体は次のような成分から構成される：

1) 樹脂：ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ABS、ポリ塩化ビニル等

2) 顔料：本発明による着色基体粒子の他に下記のような着色顔料あるいは体質顔料もしくは染料を併用しても良い。

【0035】フタロシアニン、キナクリドン、イソインドリノン、ペリレン、アゾレーキ、酸化鉄、黄鉛、カーボンブラック、酸化チタン、パールマイカ等

3) 添加剤：カップリング剤、可塑剤、硬化剤等。

【0036】

【発明の効果】本発明の表面処理顔料を用いれば、基体粒子に着色顔料を細かく均一に付着させることが出来るため、彩度の優れた基体粒子を得ることが可能である。さらに、その上から重合性モノマーから合成されたポリマーで被覆するかまたは該ポリマーとアミノ基を有するカップリング剤で被覆することにより、着色顔料が基体粒子に固定され、顔料の付着性が改善できる。

【0037】本発明では使用できる着色顔料の範囲が広いので、あらゆる色彩を有する着色基体粒子を得ることが可能である。

【0038】本発明は、一般的に比較的大きな基体粒子の表面に微粒子を均一かつ効率的に付着させる方法として広く応用することが可能である。

【0039】

【実施例】

<実施例および比較例>

【実施例1】市販のジケトピロロピロール系赤顔料(日本チバガイギー(株)IRGAZIN DPPRED 80) 1gに安息香酸0.5g(顔料100重量部に対し50重量部)、ミネラルスピリット10gを加え、直径1mmのガラスビーズを200g挿入した直径5cm、内容積300ccのポットミルで24時間ボールミル分散した。その後、このポットミルに市販のアルミニウムペースト(東洋アルミニウム(株)製、ミラグロー1000-金属分70%、平均粒1.4 μ m²/g)を11.4g(金属分として10g)、およびミネラルスピリット20gを追加し、さらに1時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット70gで洗い出すことにより、ガラスビーズと分離し、しばらく放置してアルミニウムフレークを沈降させたところ、スラリーの上澄み液は透明であった。このスラリーより溶剤を除去してアルミニウムフレークを光学顕微鏡で観察したところ個々のアルミニウムフレークには赤顔料が付着していた。このアルミニウムフレークの顔料付着量は0.07g/m²であった。

【0040】(実施例2)安息香酸の他にキレート化合物としてジアルコキシアルミニウムアルキルアセテート(味の素(株)プレニアクトALM)0.1g

(顔料100重量部に対し10重量部)を加えた以外は実施例1と同様にして、アルミニウムフレークに赤顔料を付着させた。得られたアルミニウムフレークを光学顕微鏡で観察したところ個々のアルミニウムフレークには赤顔料が均一に付着していた。図1にこのアルミニウムフレークの走査電子顕微鏡写真を示すがフレーク表面に顔料が細かく均一に付着していた。

【0041】(実施例3~12、比較例1~5)一塩基性芳香族カルボン酸の種類と量、キレート化合物の種類と量を表1のように変化させた以外は実施例1と同様にして、実施例3~12及び比較例1~5の着色基体粒子を作成した。

【0042】表1には光学顕微鏡観察と走査電子顕微鏡により観察した顔料の付着状態を5段階評価した結果をあわせて示す。表中、一塩基性芳香族カルボン酸およびキレート化合物の添加量は基体粒子100重量部に対する重量部である。

【0043】(実施例13~24、比較例6~7)基体粒子の種類および着色顔料の種類と量を変化させた以外は実施例2と同様にして実施例13~24及び比較例6~7の着色基体粒子を得た。表2にこれらの顔料の作成条件と顔料の付着状態をあわせて示す。表中、顔料の添加量は基体粒子100重量部に対する重量部である。

【0044】(実施例25)実施例2の着色基体粒子10gを含むスラリーにメタクリル酸メチル0.25g、1,6ヘキサジオールジアクリレート0.25g、スチレン0.25g、アクリル酸0.25g(モノマー合計:着色基体粒子100重量部に対し10重量部)を添加し、攪拌しながら窒素中で80℃で加熱し、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル0.05gを添加して12時間反応させることによりモノマーを重合させ、着色基体粒子の表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0045】(実施例26)実施例4の着色基体粒子10gを含むスラリーにアクリル酸0.5g、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート0.5g、メタクリル酸ジエチルアミノエチル0.5g、ビニルトルエン0.5g(モノマー合計:着色基体粒子100重量部に対し20重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル0.1gを添加してモノマーを重合させ、着色基体粒子の表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0046】(実施例27)実施例17の着色基体粒子10gを含むスラリーにメタクリル酸1.0g、トリメチロールプロパンテトラアクリレート1.0g、アクリル酸ブチル1.0重量部、ジビニルベンゼン1.0(モノマー合計:着色基体粒子100重量部に対し40重量部)gを添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤として過酸化ベンゾイル0.3gを添加してモノマーを重合させ、着色基体粒子の表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0047】(実施例28)実施例13の着色基体粒子10gを含むスラリーにアクリル酸0.3g、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート0.3g、メタクリル酸グリシジル0.3重量部、スチレン0.3g(モノマー合計:着色基体粒子100重量部に対し12重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、着色基体粒子の表面に析出させた。その後、該スラリーにN-β-(アミノエ

チル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン0.1g(着色基体粒子100重量部に対し1重量部)を添加し空気中で更に1時間反応させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0048】(実施例29)実施例26の着色基体粒子16gにジブトキシビストリエタノールアミンチタネート0.08g(着色基体粒子100重量部に対し1重量部)とブチルアルコール1gを添加した。

【0049】(比較例8)基体粒子(東洋アルミニウム(株)製MG1000)10g(金属分換算)及びジケトピロロピロール系赤顔料(日本チバガイギー(株)IRGAZIN DPP RED B0)をミネラルスピリット100mlに分散してスラリーを作成した。該スラリーにメタクリル酸メチル0.25g、1,6ヘキサジオールジアクリレート0.25g、スチレン0.25g、アクリル酸0.25g(モノマー合計:着色基体粒子100重量部に対し10重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、顔料と共に基体粒子の表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0050】(比較例9)実施例2においてキレート化合物(ジアルコキシアルミニウムアルキルアセトアセテート)の添加量を0.6gとして作成した基体粒子10gを含むスラリーに、アクリル酸0.3g、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート0.3g、メタクリル酸グリシジル0.3重量部、スチレン0.3g(モノマー合計:着色基体粒子100重量部に対し12重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、着色基体粒子の表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0051】(比較例10)実施例2において一塩基性芳香族カルボン酸剤(安息香酸)の添加量を1.2g

(着色顔料100重量部に対し120重量部)として作成した着色基体粒子10gを含むスラリーに、アクリル酸0.3g、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート0.3g、メタクリル酸グリシジル0.3重量部、スチレン0.3g(モノマー合計:着色基体粒子100重量部に対し12重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、着色基体粒子の表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0052】(テスト1)実施例25~29、比較例8~10で得られた着色基体粒子の色調について、この顔料を用いて塗料を作成し塗布した塗板の彩度と金属光沢を目視による5段階評価で評価した。塗料は着色基体粒子10重量部に対し、自動車補修用ワニス(日本ペイン

11

ト(株)製オートクリヤー)100重量部を加え、ホモミキサーで分散する事により、作成した。得られた塗料を225 μ m(9mil)のドクターブレードで両面アート紙上に塗布し塗板を作成した。

【0053】なお、市販の着色基体粒子についても同様のテストを行った。

【0054】(テスト2)トルエン、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、メチルエチルケトン(4種類の溶剤各30gに、実施例25~29、比較例8~10で得られた着色アルミニウムフレーク各0.3gをホモミキサーを用い、回転数3200RPMで3分間分散し、得られた分散体を24時間放置した後、上澄み液を観察することにより、顔料の脱落の程度を評価した。

【0055】なお、市販の着色基体粒子についても同様のテストを行った。

【0056】テスト1、2の結果を表3に示す。

【0057】(実施例30)実施例26で得られた着色基体粒子20gを採取し、これに市販の熱硬化アクリル樹脂ワニス(大日本インキ化学工業(株)アクリディックA-322)80g、メラミン樹脂ワニス(大日本インキ化学工業(株)スーパーベッカミンL-117-60)17gを加えてディスパーで分散し、赤色メタリック塗料を作成した。このメタリック塗料をシンナー(酢酸エチル:酢酸ブチル:キシレン:セロソルブアセテート:ソルベッソ#100=15:6:20:9:12)100gで希釈してエアスプレーで軟鋼板に塗装し、さらにその上から市販の熱硬化アクリル樹脂ワニス(大

12

本インキ化学工業(株)アクリディックA-345)56g、メラミン樹脂ワニス(大日本インキ化学工業(株)スーパーベッカミンL-117-60)22g、シンナー(上記組成)70gからなるクリアー塗料をエアスプレー塗装した。得られた塗板を140℃で焼き付けることにより、2コート1ベイクメタリック塗膜を得た。得られた塗膜は鮮やかな赤色を呈し、かつ金属光沢も優れていた。

【0058】(比較例11)顔料として比較例2の条件で作成した基体粒子(固形分70%)14.3gを用いた以外は実施例27と同様にしてメタリック塗料を作成し、同様に2コート1ベイクメタリック塗膜を作成した。得られた塗膜は実施例27で得られた塗膜に比べて、色の鮮やかさが劣っていた。

【0059】(実施例31)実施例26で得られた着色基体粒子をアルミニウム分として3g採取し、ポリエチレン樹脂100gに配合して、射出成形により成形物を作成した。得られた成形物は鮮やかな赤色メタリックの外観を示した。

【0060】(比較例12)顔料として比較例2で得られた基体粒子をアルミニウム分として3g使用した以外は実施例23と同様にして成形物を作成した。得られた成形物はメタリック調の外観を示していたが、あまり鮮やかな色彩は得られなかった。

【0061】

【表1】

表 1 着色顔料の分散条件と該顔料を付着させたアルミニウム顔料の彩度の関係

	一塩基性芳香族 染料の種類	添加量 (部)	キレート化 物の種類	添加量 (部)	顔 料 の 付着状態
実施例1	安息香酸	50	—	—	8
実施例2	安息香酸	50	A	10	5
実施例3	p-7メチル酸	50	A	10	5
実施例4	p-7メチル酸	5	A	1	5
実施例5	p-7メチル酸	1	A	0.2	4
実施例6	p-7メチル酸	50	B	10	5
実施例7	p-7メチル酸	50	C	10	5
実施例8	7ントニル酸	50	A	10	5
実施例9	2-ナフチル酸	50	A	10	5
実施例10	安息香酸	50	D	10	8
実施例11	サリチル酸	50	A	10	3
実施例12	安息香酸ビニル	50	A	10	8
比較例1	—	—	—	—	1
比較例2	—	—	A	10	1
比較例3	安息香酸	0.1	A	10	2
比較例4	7メチル酸	50	A	10	2
比較例5	p-7メチル酸	50	A	10	1

(キレート化合物の種類)

A : ジアルコキシアルミニウムアルキルアセトアセテート

(味の素(株) アルミキレートM)

B : アルミニウムトリアルキルアセトアセテート

(川研ファインケミカル(株) ALCH-TR)

C : ジアルコキシチタンビスアセチルアセトネート

(川研ファインケミカル(株) アルコファインTIA-2)

D : 市販顔料分散剤(シリコン系高分子界面活性剤)

(花王石鹼(株) ホモゲノールL-100)

(顔料の付着状態の評価)

5 : 個々のフレークの全面に顔料が細かく均一に付着

4 : 個々のフレークの全面に顔料が付着しているが付着状態は不均一

3 : 個々のフレークに顔料が島状に付着

2 : 顔料が付着しているフレークと付着していないフレークが混在

1 : 顔料が付着していない。

【0062】

【表2】

表 2 着色顔料の分散条件と顔料量を付着させた基体粒子の形状の關係

	基体粒子	着色顔料の種類	顔料添加量 (部)	単位表面積当りの顔料付着量 (g/m ²)	顔料の付着状態
実施例 13	アルミニウム	フタロシアニンブルー	10	0.07	4
実施例 14	アルミニウム	フタロシアニン	20	0.14	5
実施例 15	アルミニウム	フタロシアニン	20	0.14	5
実施例 16	アルミニウム	フタロシアニン	15	0.11	5
実施例 17	アルミニウム	フタロシアニン	15	0.11	5
実施例 18	アルミニウム	ベリレンブルー	20	0.14	4
実施例 19	アルミニウム	シタビロピロール	3	0.02	5
実施例 20	アルミニウム	カーボンブラック	50	0.36	5
実施例 21	アルミニウム	酸化チタン	10	0.07	4
実施例 22	ステンレス	フタロシアニン	5	0.10	5
実施例 23	マイカ	フタロシアニン	5	0.07	4
実施例 24	ガラス球	カーボンブラック	0.2	0.40	5
比較例 6	アルミニウム	シタビロピロール	1	0.007	2
比較例 7	アルミニウム	シタビロピロール	75	0.54	5

遊離顔料多い

(基体粒子の性状)

アルミニウム : 平均粒径=30 μ m、比表面積=1.4 m²/gステンレス : 平均粒径=20 μ m、比表面積=0.5 m²/gマイカ : 平均粒径=30 μ m、比表面積=0.7 m²/gガラス球 : 平均粒径=200 μ m、比表面積=0.005 m²/g

(付着状態の評価) ----- 表1に同じ

(着色顔料の種類)

ジケトピロロピロール: 日本チバガイギー (株) INGAZIN OPP RED 80
 フタロシアニンブルー: BASFジャパン (株) HELIOGEN BLUE L6900
 フタロシアニングリーン: BASFジャパン (株) HELIOGEN GREEN L6900
 キナクリドンマルーン: 日本チバガイギー (株) CINQUASIA MAROON RT-922-D
 キナクリドンゴールド: 日本チバガイギー (株) CINQUASIA GOLD RT-923-D
 ベリレンマルーン: BASFジャパン (株) PALIOGEN MAROON L3920
 フタロシアニン: 大日本インキ化学工業 (株) FASTOGEN SUPER VIOLET RTS
 酸化チタン: 石原産業 (株) 超微粒子酸化チタン TT0
 カーボンブラック: 三菱化学 (株) # 2300

【0063】

【表3】

表 3 着色基体粒子の色調と耐溶剤性

試料名		色調		耐溶剤性			
		彩度	光沢	IPA	トルエン	MEK	酢酸エチル
実施例	25	5	5	○	○	△	△
実施例	26	5	4	○	○	○	○
実施例	27	4	4	○	○	○	○
実施例	28	5	5	△	△	○	○
実施例	29	5	5	△	○	○	○
比較例	8	2	5	○	○	○	○
比較例	9	5	5	×	×	×	×
比較例	10	5	5	×	×	×	×
市販品	1	3	4	×	○	×	×
市販品	2	3	4	×	×	×	×

彩度の評価: 5 (非常に良好) 4 (良好) 3 (普通) 2 (不良) 1 (着色せず)

光沢の評価: 5 (非常に良好) 4 (良好) 3 (普通) 2 (不良) 1 (光沢無し)

耐溶剤性の評価: ○ (上澄みが無色透明) △ (上澄みは透明だが薄く着色)

× (上澄みが不透明または濃く着色)

市販品 1: 昭和アルミパウダー (株) 製 フレンド

カラー F500BL

市販品 2: 昭和アルミパウダー (株) 製 フレンドカラー F500RE

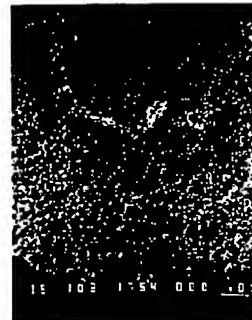
写真1

【図面の簡単な説明】

子顕微鏡写真である。

【図1】本発明の着色基体粒子の粒子構造を示す走査電

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成7年7月27日

【手続補正1】

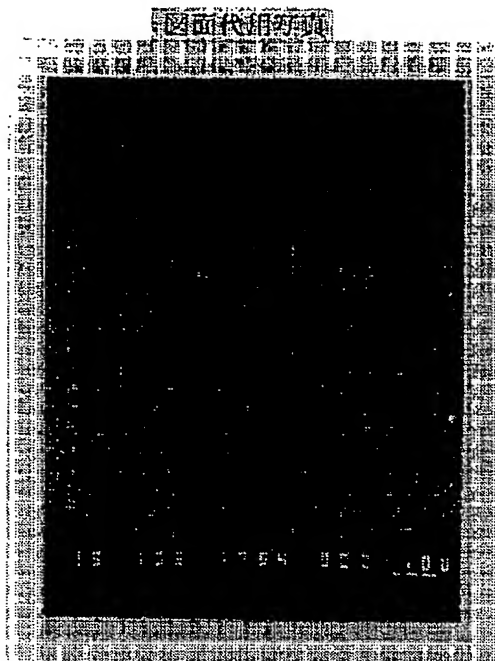
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.